

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Officiel des brevets



(11)

EP 0 761 199 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
12.03.1997 Bulletin 1997/11

(51) Int Cl.⁶: **A61K 7/06**

(21) Numéro de dépôt: **96401644.8**

(22) Date de dépôt: **23.07.1996**

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

(72) Inventeur: **Dupuis, Christine**
75018 Paris (FR)

(30) Priorité: **11.08.1995 FR 9509774**

(74) Mandataire: **Andral, Christophe André Louis**
L'OREAL
Centre de Recherche Charles Zviak
Département Propriété Industrielle
90, rue du Général Roguet
92583 Clichy Cedex (FR)

(71) Demandeur: **L'OREAL**
75008 Paris (FR)

(54) **Composition cosmétique à pouvoir fixant et/ou conditionneur contenant un copolymère acrylique particulier**

(57) L'invention concerne une composition cosmétique pulvérisable ou vaporisable, en particulier sous la forme d'un aérosol, comprenant, dans un milieu aqueux

ou hydroalcoolique cosmétiquement acceptable, au moins un polymère fixant et/ou conditionneur et au moins un copolymère acrylate d'alkyle/méthacrylate d'alkyle/acide acrylique.

EP 0 761 199 A1

concentration en méthacrylate d'alkyle est de préférence comprise entre 30 et 50% en poids et plus particulièrement entre 30 et 40% en poids par rapport au poids total du copolymère.

Les acides carboxyliques éthyléniques préférés sont l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'acide itaconique ou leurs mélanges. L'acide acrylique et l'acide méthacrylique sont particulièrement préférés. Selon l'invention, il est possible de mettre en oeuvre des sels de ces acides carboxyliques.

La concentration en acides carboxyliques éthyléniques, ou en leurs sels, est de préférence comprise entre 5 et 15% en poids et plus particulièrement entre 8 et 12% en poids par rapport au poids total du copolymère.

Dans un mode de réalisation particulièrement préféré de l'invention, l'acide acrylique est utilisé avec l'acide méthacrylique, chacun dans une concentration comprise entre 2 et 10% en poids, le total de ces deux acides n'excédant pas 15% en poids du poids total du copolymère.

Le copolymère peut également contenir des faibles quantités, c'est à dire moins de 10%, de préférence moins de 5% et plus particulièrement moins de 2%, d'un monomère polymérisable autre que ceux mentionnés ci-avant.

Le copolymère peut être utilisé sous forme d'une dispersion aqueuse. Généralement, la dispersion comprend alors au moins 0,05% de tensioactif permettant la mise en dispersion et le maintien en dispersion du polymère.

Selon l'invention, on peut utiliser tout type de tensioactif dans ladite dispersion, mais de préférence un tensioactif non ionique, et plus particulièrement les alkyl(C₆-C₁₂)phénols polyoxyalkylénés.

La taille moyenne des particules du copolymère dans la dispersion est de préférence comprise entre 0,1 et 1 microns.

Selon un mode particulièrement préféré de mise en oeuvre de l'invention, on utilise un copolymère comprenant 50 à 60% en poids d'acrylate d'éthyle, 30 à 40% en poids de méthacrylate de méthyle, de 2 à 10% en poids d'acide acrylique, de 2 à 10% en poids d'acide méthacrylique, la concentration totale d'acide acrylique et méthacrylique n'excédant pas 15% en poids par rapport au poids total du copolymère acrylique.

Un tel copolymère est par exemple décrit dans la demande de brevet EP-A-590604 qui est ici incluse à titre de référence.

Une dispersion aqueuse du copolymère acrylique décrit ci-dessus comprenant 25% en poids de copolymère acrylate d'éthyle / méthacrylate de méthyle / acide méthacrylique / acide acrylique ayant une température de transition vitreuse d'environ 30°C est notamment vendu sous la dénomination AMERHOLD DR-25 par la société AMERCHOL.

Selon l'invention, les fonctions acide carboxylique du copolymère acrylique peuvent être neutralisées partiellement ou totalement.

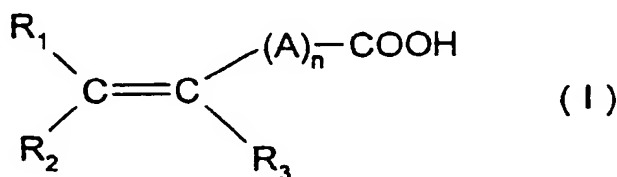
Selon l'invention, on peut utiliser tout polymère fixant et/ou conditionneur connu en soi. On peut utiliser en particulier un polymère fixant et/ou conditionneur choisi parmi les polymères anioniques, cationiques, amphotères, non ioniques et leurs mélanges.

Les polymères conditionneurs sont de préférence choisis parmi les polymères cationiques, amphotères et leurs mélanges.

Les polymères fixants et/ou conditionneurs peuvent être utilisés sous forme solubilisée ou sous forme de latex (dispersion aqueuse de particules solides de polymère).

Ainsi, les polymères anioniques généralement utilisés sont des polymères comportant des groupements dérivés d'acide carboxylique, sulfonique ou phosphorique et ont un poids moléculaire moyen en nombre compris entre environ 500 et 5.000.000.

1) Les groupements carboxyliques sont apportés par des monomères mono ou diacides carboxyliques insaturés tels que ceux répondant à la formule :



dans laquelle n est un nombre entier de 0 à 10, A désigne un groupement méthylène, éventuellement relié à l'atome de carbone du groupement insaturé ou au groupement méthylène voisin lorsque n est supérieur à 1 par l'intermédiaire d'un hétéroatome tel que oxygène ou soufre, R₁ désigne un atome d'hydrogène, un groupement phényle ou benzyle, R₂ désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle inférieur ou carboxyle, R₃ désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle inférieur, un groupement -CH₂ - COOH, phényle ou benzyl. Dans la formule précitée un radical alkyle inférieur désigne de préférence un groupement ayant 1 à 4 atomes de carbone

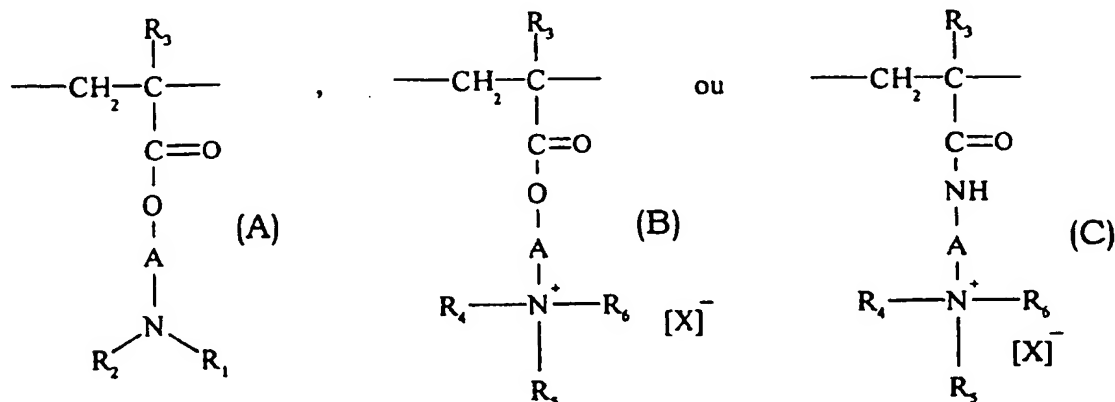
Selon l'invention, les polymères anioniques sont de préférence choisis parmi les copolymères d'acide acrylique tels que les terpolymères acide acrylique/acrylate d'éthyle/N-tertiobutylacrylamide vendus par exemple sous la dénomination ULTRAHOLD STRONG par la société BASF, les copolymères dérivés d'acide crotonique tels que les terpolymères acétate de vinyle / tertio-butyl benzoate de vinyle / acide crotonique et les terpolymères acide crotonique/acétate de vinyle/ néododécanoate de vinyle vendus notamment sous la dénomination Résine 28-29-30 par la société NATIONAL STARCH, les polymères dérivés d'acides ou d'anhydrides maléique, fumarique, itaconique avec des esters vinyliques, des éthers vinyliques, des halogénures vinyliques, des dérivés phénylvinyliques, l'acide acrylique et ses esters tels que les copolymères méthylvinyléther/anhydride maléique mono estérifiés vendus notamment sous la dénomination GANTREZ ES 425 par la société ISP, les copolymères d'acide méthacrylique et de méthacrylate de méthyle vendus sous la dénomination EUDRAGIT L par la société ROHM PHARMA, les copolymères d'acide méthacrylique et d'acrylate d'éthyle vendus sous la dénomination LUVIMER MAEX par la société BASF, les terpolymères vinylpyrrolidone/acide acrylique/méthacrylate de lauryle vendus sous la dénomination ACRYLIDONE LM par la société ISP, les terpolymères acide méthacrylique/ acrylate d'éthyle/ acrylate de tertibutyle vendus sous la dénomination LUVIMER 100 P par la société BASF.

Les polymères cationiques utilisables selon la présente invention sont de préférence choisis parmi les polymères comportant des groupements amine primaire, secondaire, tertiaire et/ou quaternaire faisant partie de la chaîne polymère ou directement reliés à celle-ci, et ayant un poids moléculaire moyen en nombre compris entre 500 et environ 5.000.000 et de préférence entre 1000 et 3.000.000.

Dans le cadre des polymères cationiques fixants, on préfère les polymères cationiques de conductivité inférieure ou égale à 1 mohm⁻¹cm⁻¹ et dont la viscosité à 1 % dans l'eau est inférieure à 20 cps (20mPa.s). La viscosité est mesurée à l'aide d'un Rheomat RM 180 (Contraves TV mobile 1) de Mettler.

Parmi ces polymères, on peut citer plus particulièrement les polymères cationiques suivants:

(1) les homopolymères ou copolymères dérivés d'esters ou d'amides acryliques ou méthacryliques et comportant au moins un des motifs de formules suivantes:



dans lesquelles:

R₁ et R₂ représentent hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone ;

R₃ désigne H ou CH₃;

A est un groupe alkyle linéaire ou ramifié de 1 à 6 atomes de carbone ou un groupe hydroxyalkyle de 1 à 4 atomes de carbone ;

R₄, R₅, R₆, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle ayant de 1 à 18 atomes de carbone ou un radical benzyle ;

X désigne un anion méthosulfate ou un halogénure tel que chlorure ou bromure.

Les copolymères de la famille (1) contiennent en outre un ou plusieurs motifs dérivant de comonomères pouvant être choisis dans la famille des acrylamides, méthacrylamides, diacétones acrylamides, acrylamides et méthacrylamides substitués sur l'azote par des alkyles inférieurs, des acides acryliques ou méthacryliques ou leurs esters, des vinylactames tels que la vinylpyrrolidone ou le vinylcaprolactame, des esters vinyliques.

Ainsi, parmi ces copolymères de la famille (1), on peut citer :

d'acide acrylique sont particulièrement préférés. Ces polymères sont par exemple vendus sous les dénominations "MERQUAT 280" et "MERQUAT 295" par la société MERCK.

On peut également utiliser les terpolymères de chlorure de diméthyldiallylammonium/ acide acrylique / acrylamide vendu sous la dénomination "MERQUAT PLUS 3330" par la société MERCK.

(3) les polymères comportant des motifs dérivant :

a) d'au moins un monomère choisi parmi les acrylamides ou les méthacrylamides substitués sur l'azote par un radical alkyle,

b) d'au moins un comonomère acide contenant un ou plusieurs groupements carboxyliques réactifs, et

c) d'au moins un comonomère basique tel que des esters à substituants amine primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire des acides acrylique et méthacrylique et le produit de quaternisation du méthacrylate de diméthylaminoéthyle avec le sulfate de diméthyle ou diéthyle.

Les acrylamides ou méthacrylamides N-substitués plus particulièrement préférés selon l'invention sont les groupements dont les radicaux alkyle contiennent de 2 à 12 atomes de carbone et plus particulièrement le N-éthylacrylamide, le N-tertiobutyl acrylamide, le N-tertioctyl acrylamide, le N-octylacrylamide, le N-décylacrylamide, le N-dodécylacrylamide ainsi que les méthacrylamides correspondants.

Les comonomères acides sont choisis plus particulièrement parmi les acides acrylique, méthacrylique, crotonique, itaconique, maléïque, fumarique ainsi que les monoesters d'alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone des acides ou des anhydrides maléïque ou fumarique.

Les comonomères basiques préférés sont des méthacrylates d'aminoéthyle, de butyl aminoéthyle, de N,N'-diméthylaminoéthyle, de N-tertio-butylaminoéthyle.

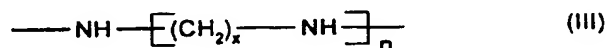
On utilise particulièrement les copolymères dont la dénomination CTFA (4ème Ed., 1991) est Octylacrylamide la-crylates/butylaminoethylmethacrylate copolymor tels que les produits vendus sous la dénomination AMPHOMER ou LOVOCRYL 47 par la société NATIONAL STARCH.

(4) les polyamino amides réticulés et alcoylés partiellement ou totalement dérivant de polyaminoamides de formule générale :



dans laquelle R_{10} représente un radical divalent dérivé d'un acide dicarboxylique saturé, d'un acide aliphatique mono ou dicarboxylique à double liaison éthylénique, d'un ester d'un alcool inférieur ayant 1 à 6 atome de carbone de ces acides ou d'un radical dérivant de la réaction d'addition de l'un quelconque desdits acides avec une amine bis primaire ou bis secondaire, et Z désigne un radical d'une polyalkylène-polyamine bis-primaire, mono ou bis-secondaire et de préférence représente :

a) dans les proportions de 60 à 100 moles %, le radical



où $x=2$ et $n=2$ ou 3 ou bien $x=3$ et $n=2$

ce radical dérivant de la diéthylène triamine, de la triéthylène tétraamine ou de la dipropylène triamine;

b) dans les proportions de 0 à 40 moles % le radical (III) ci-dessus, dans lequel $x=2$ et $n=1$ et qui dérive de l'éthylènediamine, ou le radical dérivant de la pipérazine :

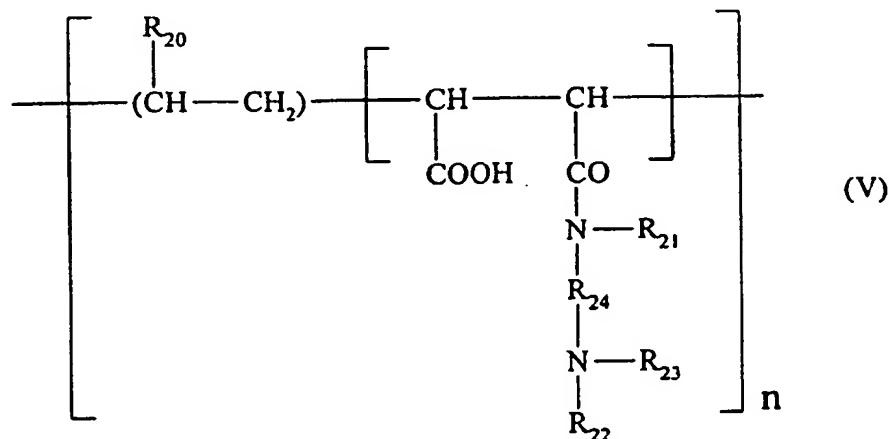


c) dans les proportions de 0 à 20 moles % le radical $\text{---} \text{NH} \text{---} (\text{CH}_2)_6 \text{---} \text{NH} \text{---}$ dérivant de l'hexaméthylènediamine,

reste méthyle, hydroxyle, acétoxy ou amino, un reste monoalcoylamin ou un reste dialcoylamine éventuellement interrompus par un ou plusieurs atomes d'azote et/ou éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes amine, hydroxyle, carboxyle, alcoylthio, sulfonique, un reste alcoylthio dont le groupe alcoyle porte un reste amino, l'un au moins des radicaux R_{17} , R_{18} et R_{19} étant dans ce cas un atome d'hydrogène ;
 ou si $n=1$, R_{17} , R_{18} et R_{19} représentent chacun un atome d'hydrogène, ainsi que les sels formés par ces composés avec des bases ou des acides.

(7) Les polymères dérivés de la N-carboxyalkylation du chitosane comme le N-carboxyméthyl chitosane ou le N-carboxybutyl chitosane vendu sous la dénomination "EVALSAN" par la société JAN DEKKER.

(8) Les polymères répondant à la formule générale (IV) décrits dans le brevet français 1 400 366:



dans laquelle R_{20} représente un atome d'hydrogène, un radical CH_3O , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, phényle, R_{21} désigne l'hydrogène ou un radical alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle, R_{22} désigne l'hydrogène ou un radical alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle, R_{23} désigne un radical alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle ou un radical répondant à la formule : $-R_{24}-\text{N}(R_{22})_2$, R_{24} représentant un groupement $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, R_{22} ayant les significations mentionnées ci-dessus, ainsi que les homologues supérieurs de ces radicaux et contenant jusqu'à 6 atomes de carbone.

(9) Des polymères amphotères du type -A-Z-A-Z choisis parmi:

a) les polymères obtenus par action de l'acide chloracétique ou le chloracétate de sodium sur les composés comportant au moins un motif de formule :



où A désigne un radical



et Z désigne le symbole B ou B', B ou B' identiques ou différents désignent un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée comportant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale non substituée ou substituée par des groupements hydroxyle et pouvant comporter en outre des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, 1 à 3 cycles aromatiques et/ou hétérocycliques; les atomes d'oxygène, d'azote et de soufre étant présents sous forme de groupements éther, thioéther, sulfoxyde, sulfone, sulfonium, alkylamine,

modificateurs de mousse, des agents anti-mousse, des agents nacrants, des agents hydratants, des agents antipelliculaires, des agents antiséborrhéiques, des filtres solaires, des protéines, des vitamines, des plastifiants, des hydroxyacides, des électrolytes et des parfums.

Les compositions selon l'invention peuvent également contenir d'autres agents conditionneurs. Ceux-ci peuvent alors être choisis parmi les huiles et les cires naturelles ou synthétiques, les alcools gras, les esters d'alcools polyhydriques, les glycérides, les gommes et résines de silicone ou les mélanges de ces différents composés.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés à ajouter à la composition selon l'invention de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'addition envisagée.

Les compositions utilisées selon l'invention sont par exemple des compositions capillaires rincées ou non rincées. Elles sont plus particulièrement des lotions de mise en plis, des lotions pour le brushing, des compositions de fixation (laques) et de coiffage. Les lotions peuvent être conditionnées sous diverses formes notamment dans des vaporisateurs, des flacons pompe ou dans des récipients aérosols afin d'assurer une application de la composition sous forme vaporisée.

L'invention a encore pour objet un procédé de traitement cosmétique des matières kératiniques, telles que les cheveux, caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer sur matières kératiniques une composition cosmétique telle que définie précédemment, puis à effectuer éventuellement un rinçage à l'eau, après un éventuel temps de pose.

Des exemples concrets mais nullement limitatifs vont maintenant illustrer l'invention.

Dans les exemples, MA signifie matière active.

EXEMPLE 1

On a préparé deux compositions selon l'invention A et B et on les a comparé aux compositions C et D contenant chacune un seul des deux polymères. Les quatre compositions ont été conditionnées dans un flacon-pompe. Un panel de 5 testeurs expérimentés a évalué l'aspect du spray et la présence ou l'absence de mousse à la sortie du récipient ou sur les cheveux.

Pour l'évaluation de l'aspect du spray, la notation allait de 0 (mauvais) signifiant que le spray n'était pas diffus, que les gouttelettes pulvérisées n'étaient pas fines à 5 (excellent) qui signifiait que le spray était bien diffus et que les gouttelettes pulvérisées étaient très fines.

Pour l'évaluation de la présence ou de l'absence de mousse à la sortie du récipient ou sur les cheveux, la notation allait de 0 (mauvais) signifiant qu'il y avait une mousse abondante inacceptable à 5 (excellent) qui signifiait qu'il n'y avait pas du tout de mousse.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

En gMA	A (Invention)	B (Invention)	C	D
ULTRAHOLD STRONG⁽¹⁾	6	4	8	-
AMERHOLD DR 25⁽²⁾	2 (en copolymère)	4 (en copolymère)	-	8 (en copolymère)
AMP⁽³⁾ qs	pH 9	pH 9	pH 9	pH 9
Eau qsp	100	100	100	100
Aspect du spray	4	5	1	3
Absence ou présence de mousse	4	5	1	4,5

⁽¹⁾ ULTRAHOLD STRONG de BASF : terpolymère acide acrylique/acrylate d'éthyle/N-tertiobutylacrylamide.

⁽²⁾ AMERHOLD DR 25 de AMERCHOL : copolymère acrylate d'éthyle / méthacrylate de méthyle / acide méthacrylique / acide acrylique ayant une température de transition vitreuse d'environ 30°C en dispersion aqueuse comprenant 25% en poids du copolymère acrylique.

⁽³⁾ AMP : Amino-2 méthyl-2 propanol

Les compositions selon l'invention A et B ont un spray diffus et il n'y a pas de mousse à la sortie du flacon-pompe ou sur les cheveux.

(suite)

En gMA	J (Invention)	K	L
Ethanol	20	20	20
Eau	41	41	41
DME ⁽⁴⁾	35	35	35
Aspect du spray	5	2	4
Absence ou présence de mousse	5	1	4

⁽⁴⁾DME : Diméthyléther (propulseur)

La composition selon l'invention J a un spray diffus et il n'y a pas de mousse à la sortie de l'aérosol ou sur les cheveux.

EXEMPLE 4

On donne ici un exemple concret d'une composition selon l'invention pressurisée en aérosol de composition suivante :

- Octylacrylamide/acrylates/butylaminoethylmethacrylate copolymer (LOVOCRYL 47 de NATIONAL STARCH) 2 gMA
- copolymère acrylate d'éthyle / méthacrylate de méthyle / acide méthacrylique / acide acrylique vendu en dispersion aqueuse à 25% de MA sous la dénomination AMERHOLD DR 25 par AMERCHOL 3 gMA
- Amino-2 méthyl-2 propanol-1 qs pH 9
- Ethanol 20 g
- Diméthyléther 35 g
- Eau qsp 100 g

EXEMPLE 5

On donne ici un exemple concret d'une composition selon l'invention conditionnée en flacon-pompe de composition suivante :

- Terpolymère méthacrylate de diméthyl amino éthyle/ vinylcaprolactame/vinylpyrrolidone en solution dans l'éthanol à 37% de MA (GAFFIX VC 713 de ISP) 2 gMA
- Copolymère acrylate d'éthyle / méthacrylate de méthyle / acide méthacrylique / acide acrylique vendu en dispersion aqueuse à 25% de MA sous la dénomination AMERHOLD DR 25 par AMERCHOL 2 gMA
- Amino-2 méthyl-2 propanol-1 qs pH 7
- Eau qsp 100 g

EXEMPLE 6

On donne ici un exemple concret d'une composition selon l'invention conditionnée en flacon-pompe de composition suivante :

- Copolymère acide méthacrylique/méthacrylate d'hydroxyéthyl/ acrylate de butyle/méthacrylate de méthyle vendu en dispersion aqueuse à 41% de matière active sous la dénomination ACUDYNE 255 par la société SÉPPIC 4 gMA
- Copolymère acrylate d'éthyle / méthacrylate de méthyle / acide méthacrylique / acide acrylique vendu en dispersion aqueuse à 25% de MA sous la dénomination AMERHOLD DR 25 par AMERCHOL 2 gMA

- les copolymères d'acrylamide et de diméthylaminoéthyl méthacrylate quaternisés au sulfate de diméthyle,
- les copolymères d'acrylamide et de chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium,
- les copolymères d'acrylamide et de méthosulfate de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium,
- les copolymères vinylpyrrolidone / acrylate ou méthacrylate de dialkylaminoalkyle quaternisés ou non,
- les terpolymères méthacrylate de diméthyl amino éthyle/ vinylcaprolactame/ vinylpyrrolidone,
- et les copolymère vinylpyrrolidone / méthacrylamide de diméthylaminopropyle quaternisés.

12. Composition selon la revendication 9, caractérisée en ce que le polymère amphotère est choisi parmi les polymères comportant des motifs dérivant:

- a) d'au moins un monomère choisi parmi les acrylamides ou les méthacrylamides substitués sur l'azote par un radical alkyle,
- b) d'au moins un comonomère acide contenant un ou plusieurs groupements carboxyliques réactifs, et
- c) d'au moins un comonomère basique tel que des esters à substituants amine primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire des acides acrylique et méthacrylique et le produit de quaternisation du méthacrylate de diméthylaminoéthyle avec le sulfate de diméthyle ou diéthyle.

13. Composition selon la revendication 12, caractérisée en ce que le polymère amphotère est choisi parmi les copolymères dont la dénomination CTFA est Octylacrylamide/ acrylates/ butylaminoethylmethacrylate copolymer.

14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle est pressurisée sous la forme d'un aérosol.

15. Composition selon la revendication 14, caractérisée par le fait qu'elle comprend de 10 à 50 % en poids d'un propulseur par rapport au poids total de la composition.

16. Utilisation d'un copolymère acrylique tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 4 pour améliorer la qualité de la vaporisation et/ou la pulvérisation des compositions cosmétiques comprenant un polymère fixant et/ou conditionneur.

17. Utilisation d'un copolymère acrylique décrit dans l'une quelconque des revendications 1 à 4 pour améliorer la qualité de la vaporisation et/ou la pulvérisation des compositions cosmétiques pressurisées en aérosol comprenant un polymère fixant et/ou conditionneur.

18. Procédé de traitement cosmétique des matières kératiniques, telles que les cheveux, caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer sur les matières kératiniques une composition cosmétique telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 15, puis à effectuer éventuellement un rinçage à l'eau, après un éventuel temps de pose.